

U e b e r

das fünffach Schwefelantimon

und

seine Verbindung mit Schwefelnatrium.

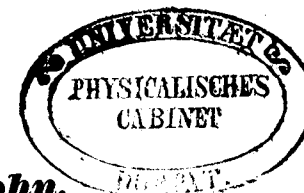


Inaugural-Dissertation,
zur Erlangung des Grades
eines Magisters der Pharmacie

geschrieben

von

Eduard Klassohn.



a) Pikkliku Ülikooli
 Haudatukogu

~~4804~~

D o r p a t.

Gedruckt bei Schünmann's Wittve und C. Mattiesen.

4855.

Der Druck dieser Dissertation wird unter der Bedingung gestattet, dass die gesetzliche Anzahl von Exemplaren bei der Censurbehörde eingereicht werde.

Dorpat, d. 20. October 1855.
N^o 275.

Samson,
Decan der med. Fac.

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

437605

Einleitung.

Das Antimon in seinen Verbindungen mit Schwefel ist schon sehr häufig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Alchemisten und Jatrochemiker schenkten demselben eine Aufmerksamkeit, wie sie, ausser dem Golde und Quecksilber, keinem andern Metalle zu Theil wurde. In den späteren Jahrhunderten stellten mehrere Chemiker über diese Verbindungen ausführliche Untersuchungen an; und wenngleich die berühmtesten Forscher sich mit denselben beschäftigten, so ist dennoch die chemische Geschichte dieser Verbindungen keinesweges erschöpft, und manche Facta noch ohne genügende Erklärung geblieben.

Auf den Rath und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. **Claus** unternahm ich's, einige Versuche, die zur nähern Kenntniss obengenannter Verbindungen führen könnten, anzustellen. Für die mir gütigst ertheilte Belehrung sage ich Herrn Prof. Dr. **Claus** hiermit meinen ergebensten Dank.

Wenn diese Abhandlung nicht allen Anforderungen entsprechen sollte, so bitte ich zu erwägen, dass ich derselben nur eine kurze Zeit widmen konnte, und sie jetzt beenden muss, ohne einige begonnene Versuche ausführen zu können. Auch füge ich hinzu, dass von der so reichen Literatur dieses Themas mir nur ein kleiner Theil zu Gebote stand, und in diesem nur wenige Originalabhandlungen.

Historischer Ueberblick.

Die erste ausführliche Abhandlung über das Antimonium (SbS^3) lieferte **Basilus Valentinus** in seinem *Currus triumphalis Antimonii*. Nach ihm ist es ein Mineral und besteht aus vielem Schwefel, der dem gemeinen Schwefel gleich ist, und einem noch nicht zur Vollkommenheit gelangten Metalle (Halbmetalle), das gleich den Metallen im Allgemeinen aus Mercur, Schwefel¹⁾ und Salz zusammengesetzt ist. Der Mercur sei dem im Blei ähnlich, daher auch das Metall ein Halbmetall des Bleies; durch seinen Schwefel stehe es dem Golde nahe.

Von den aus dem Antimonium (SbS^3) dargestellten Präparaten beschreibt **B. Valentinus** das regulinische Metall, die Flores²⁾ ferner Butyrum, Cinnabaris, Vitrum, Hepar und Sulphur Antimonii³⁾; ausser diesen noch, als mit den ausgezeichnetsten Heilkräften begabt, ein Oleum, Elixir, Arcanum und die Quinta Essentia Antimonii.

Diese und viele andere Verbindungen des Antimons empfahl **B. V.** als Heilmittel anzuwenden; wiederholt rühmt er deren heilsame Wirkung. In demselben Geiste, aber von grösserem Erfolge, war die Lehre des **Paracelsus** und seiner Nachfolger. Ungeachtet des Verbotes vom Parla-

1) Es wären demnach 2 verschiedene Schwefel im Antimonium. Ueber die Ansicht, dass verschiedene Arten von Schwefel in den Metallen vorkommen, s. *Arnoldus de Villa Nova* chymische Schriften Cap. II. und *Raymundus Lullus* Testamentum novissimum. Lib. I. pag. 4–17.

2) Unter diesem Namen sind sowohl Sauerstoff- als Schwefelverbindungen beschrieben. „Wiederholung des grossen Steins der Uhr-alten. S. 79.“

3) Mit diesem Namen bezeichnet **B. V.** Schwefel und amorphes dreifach Schwefelantimon. Es ist demnach die Angabe, der Kermes sei zuerst von **Glauber** dargestellt etc. dahin zu berichtigen, dass **B. V., Paracelsus** u. a. denselben schon früher kannten.

mente zu Paris (1566) und von der medicinischen Facultät daselbst (1603), das Antimon und seine Verbindungen als Heilmittel anzuwenden, wurden dieselben häufig als solche benutzt ⁴⁾.

Zur Darstellung des Sulphur Antimonii schreibt **Basilus Valentinus** vor: Antimonium (SbS^3) mit einer Lauge von Buchenholzasche zu kochen, und den Schwefel aus der Flüssigkeit mit Essig zu fällen ⁵⁾. Statt der Aschenlauge wandte er auch eine Lösung von calcinirtem Weinstein, und zum Füllen ein Gemenge aus 1 Seidel Aqua mineralis ⁶⁾ und 2 Seidel Essig an ⁷⁾. Ausser diesen Vorschriften giebt **B. Valentinus** noch mehrere andere, bei deren Befolgung oft die erhaltene Verbindung wieder zer setzt wird. Er nannte den Niederschlag Sulphur Antimonii; der Name Sulphur auratum Antimonii soll demselben zuerst von **Quercetanus** ⁸⁾ beigelegt sein. Nach **Quercetanus** enthält das Antimonium (SbS^3) einen guldichen fixen Schwefel, der stärkend und schweisstreibend wirke, und durch Alkalien von dem flüchtigen, giftig wirkenden Schwefel getrennt werden könne. Er bereitete ihn durch Kochen von Schwefelantimon mit einer Lauge, und durch Füllen mit verdünntem Essig.

Angelus Sala ⁹⁾ giebt an, die beim Bereiten des Antimonmetalles aus Schwefelantimon, Weinstein und Salpeter erhaltenen Schlacken, seien in Wasser löslich, und nehmen bald eine gelbrothe Farbe an. Essig fälle aus der Lösung eine reichliche Menge eines hellrothen Pulvers, das als Sulphur Antimonii angewandt werde. Diese Bereitungsart wurde besonders von **Glauber** ¹⁰⁾ empfohlen, auch wandte Letzterer statt des Essigs eine Lösung von gereinigtem Weinstein an, und nannte den Niederschlag Tartarus Antimonii Glauberii, oder Panacea Antimonialis.

4) Ein Näheres hierüber s. **Mathiolus**: Comment. Dioscoridis; **Quercetanus**: Scripta Chymica; **Angelus Sala**: Anatomia Antimonii; **A. v. Suchten**: Mystéria gemina Antimonii; **N. Lemery**: traité de l'antimoine.

5) **B. Valentini** Currus triumphalis Antimonii. pag. 432.

6) Bereitete durch Destilliren von Salpetersäure mit Chlornatrium und Auffangen des Destillates in Essig. s. Vom Particular Lunae und Mercurii. pag. 1097.

7) Vom Particular Lunae und Mercurii. p. 1102.

8) **Joseph du Chesne**, genannt **Quercetanus**. der Begründer der Palingenesie.

9) **Angelus Sala**: Anatomia Antimonii. pag. 50.

10) **Glauber**: Pharmacopoea spagirica.

Diese Vorschriften wurden später mannigfach geändert ¹¹⁾, im Allgemeinen brachte man das Schwefelantimon in Lösung durch Schmelzen von dreifach Schwefelantimon mit Weinstein, kohlen saurem Kali oder Kalk, und setzte Salpeter, Chlornatrium, Schwefel, Eisen etc. hinzu; kochte diese Masse, oder Antimonleber, Antimonglas etc. mit Wasser, und fällte diese Lösungen durch Säuren (A , HCl , SO^3 , NO^5) oder durch eine Lösung von Alaun, schwefelsaurem Eisenoxydul ¹²⁾, Goldchlorid ¹³⁾, Quecksilbersalzen ¹⁴⁾ etc.

Der Sulphur aurat. ant. Helmontii wird nach **Tachenius** bereitet durch Digeriren von Schwefelantimon mit einer Auflösung von Chlornatrium in Salpetersäure. Nach dem Hinzusetzen von kaltem Wasser soll der Schwefel sich wie Pech (?) abscheiden und gemeinem Schwefel ähnlich sein.

Boerhave ¹⁵⁾ beobachtete, dass Antimonschlacken mit Wasser gekocht, beim Erkalten einen Theil des Schwefelantimons fallen liessen, während ein zweiter Theil desselben aus der Flüssigkeit durch Säuren gefällt wurde. Den ersten dieser Niederschläge nannte er Sulph. aur. dictum Antimonii, den letzteren Sulph. aur. purissimum. In der Folge wurde von mehreren Pharmacopoen die Bereitung des Kermes mit der des Goldschwefels vereint.

Da es den Chemikern bekannt war, dass auf den allmählichen Zusatz einer Säure, aus der alkalischen Flüssigkeit erst ein dunkel gefärbtes Pulver niederfiel, während das zuletzt niederfallende weit heller war, und eine weniger heftige Wirkung hatte; so unterschied man gewöhnlich ein Sulph. aur. ant. primae, secundae et tertiae praecipitationis. Dr. **Hirsching** ¹⁶⁾ zeigte, dass diese Niederschläge durch einen ungleichen Schwefelgehalt verschieden wären; er em-

11) Specielle Angaben hierüber s. **Salmon**: Dispensatorium, **Schroeder**: Pharmacopoea Universalis, **Neumann**: Praelectiones Chymicae, **Junker**: Dissertatio. Halle.

12) Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Wingeist übergossen, dieser abgebrannt und das Präparat Sulphur antimonii martiale genannt.

13) Der sogenannte Sulphur auratum Antimonii verum.

14) Unlösliche Verbindungen (HgO , Hg^2Cl u. a.) suchte man mit dem Schwefelantimon zu vereinen, indem man sie demselben nach dem Füllen hinzumischte; so bei dem noch gegenwärtig angewandten **Plummer'schen** Pulver. Ueber die Zersetzung des Schwefelantimons durch Quecksilberchlorür s. **Vogels** Angaben. Jahrb. d. Chem. und Phys. von **Schweigger** u. **Meinecke**. III. 291.

15) **Boerhave** Institut. et Experimenta Chymica. II. de Antimonio.

16) Fränkische Sammlung. Bd. VI. 1761.

pfahl, um ein Präparat von constanter Beschaffenheit zu erhalten: 4 Thl. Schwefelantimon (SbS^3), 2 Thl. Schwefel und 4 Thl. kohlen-saures Kali zu schmelzen, und nach dem Lösen in Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zu fällen.

*Wiegleb*¹⁷⁾ untersuchte (1775) mehrere Bereitungs-methoden des Goldschwefels, und empfahl bei dem Verfah-ren von *Hirsching* die Quantität des Schwefels zu vermin-dern. Im Jahre 1779 wiederholte er seine Untersuchungen, und zog es vor, das Schwefelantimon und den Schwefel durch Kochen mit kohlen-saurem Kali zu lösen etc.

*Göttling*¹⁸⁾ wandte statt des kohlen-sauren Kalis Aetzkali an. *Trommsdorff*¹⁹⁾ liess schwefelsaures Kali mit Kohle und Schwefelantimon schmelzen, dann mit Wasser und Schwefel kochen und mit Schwefelsäure fällen. *Geiger*²⁰⁾ empfahl hiezu saures schwefelsaures Kali.

*Abesser*²¹⁾ stellte den Goldschwefel durch Kochen von Schwefelantimon, Schwefel und Kalkhydrat mit Wasser und Füllen der Flüssigkeit durch Salzsäure dar²²⁾. *Van Mons*²³⁾ liess diese Flüssigkeit mit Chlorantimon fällen.

*Berzelius*²⁴⁾ zeigte, dass reines fünffach Schwefelan-timon aus Antimonsäure durch Hydrothionsäure erhalten werde. Nach *H. Rose* wird es auf dieselbe Weise aus fünffach Chlorantimon²⁵⁾ erhalten.

Erst nachdem *Schlippe* entdeckt hatte, dass fünffach Schwefelantimon mit Schwefelnatrium eine leicht krystalli-sirbare Verbindung eingehe, und aus dieser stets in con-stanter Zusammensetzung erhalten werden könne, wird es gegenwärtig meist aus dieser Verbindung dargestellt. Die später in Vorschlag gebrachten Aenderungen hatten daher gewöhnlich nur auf die Darstellung des Natriumsulfantimo-niats Bezug.

17) *Vogels* Lehrsätze d. Chemie mit Anmerkungen von *Wiegleb*. 1775. § 752.

18) *Wiegleb*: Geschichte der Chemie für 1781.

19) *Trommsdorff*: Systematisches Handbuch der Chemie. Bd. IV. 679.

20) *Buchner*: Repertorium für Pharmacie. IX. 251.

21) *Buchner*: Repertorium für Pharmacie. IX. 274.

22) Gegenwärtig soll in chemischen Fabriken der Goldschwefel auf diese Weise bereitet werden; er enthält fast immer dreifach Schwefelantimon und Schwefel beigemengt.

23) *Van Mons*: Zusätze zu *Schweidiars* Pharmacopea med. pract. univ.

24) *Berzelius*: Lehrbuch der Chemie. 5te Aufl. II. 306.

25) s. hierüber *Rose's* und *Duflos* Angaben, *Schweigger's Journ* LXVII.

Die chemische Constitution des fünffach Schwefelantimons.

Von den Alchemisten konnten keine richtigen Angaben über die Zusammensetzung des Goldschwefels erwartet wer-den. Nach der zu jener Zeit herrschenden Theorie, wur-den die aus einer Substanz erhaltenen Verbindungen ge-wöhnlich als deren Bestandtheile angesehen, und so das fünffach Schwefelantimon für den Schwefel des Antimo-niums (SbS^3) gehalten. *Angelus Sala*²⁶⁾ hatte beobachtet, dass der Goldschwefel beim Erhitzen graues Schwefelanti-mon hinterlasse und angegeben, derselbe könne daher nicht Sulphur auratum oder Sulphur Antimonii heissen, noch we-niger komme ihm der Name Antimonium diaphoreticum zu. Welchen Namen es eigentlich haben sollte, und aus wel-chen Bestandtheilen es bestehe, giebt *A. Sala* nicht an. *Kunkel*²⁷⁾ und *Neumann*²⁸⁾ wiesen nach, dass der Schwe-fel im Antimonium (SbS^3) von dem gewöhnlichen Schwe-fel nicht verschieden sei; über die Zusammensetzung des Goldschwefels geben sie aber nichts Genaueres an.

*Maquer*²⁹⁾ untersuchte die bei der Darstellung des Antimonmetalles erhaltenen Schlacken. Ueber die Zusam-mensetzung der Schwefelantimonverbindungen bemerkt er: das natürlich vorkommende Schwefelantimon sei eine Ver-bindung von Antimonkalk mit Schwefel; dieselben Bestand-theile aber gleichsam nur gemengt enthalte auch der Gold-schwefel. Der Kermes hingegen bestehe aus Antimonmetall, Laugensalz und einer grösseren Quantität Schwefel als die Vorhergehenden; dies folge daraus, dass im Kermes so viel Schwefel vorhanden sei, als das Alkali in der Siedehitze lösen könne; während der Goldschwefel nur den, nach dem Erkalten gelöst bleibenden Schwefel enthalte. *Berg-mann*³⁰⁾ stellte mehrere Versuche über das Verhalten von grauem dreifach Schwefelantimon, Kermes, Goldschwefel, Antimonglas und Antimonleber gegen die wichtigsten chemi-schen Agentien an. Ferner bestimmte er das quantitative

26) *Angelus Sala*: Anatomia Antimonii. pag. 51.

27) *Kunkel*: Laboratorium chymicum.

28) *Neumann*: Praelectiones Chymicae. pag. 1452.

29) *Maquer*: chemisches Wörterbuch. 2te Ausg. Uebersetzt von *J. G. Leonhardt*. VI. 314.

30) *Bergmann*: Opuscula physica et chymica. 1786.

Verhältniss von Schwefel und Antimonmetall in einigen dieser Verbindungen, aus welchen Versuchen er schloss, dass der Goldschwefel ein geschwefelter Antimonkalk, kein Gemenge sei. Nach *Fourcroy*³¹⁾ besteht der Goldschwefel und der Kermes aus Schwefel und Antimonoxyd; im ersteren ist ein höheres Oxyd des Antimons aber in geringerer Menge enthalten. *Proust*³²⁾ widerlegte die Ansicht, dass sich das Antimonoxyd mit Schwefel direct verbinden könne; er wies nach, dass beim Zusammenschmelzen derselben, eine dem aufgenommenen Schwefel proportionale Quantität Sauerstoff (als SO^2) entweiche, während das gebildete Sulfür mit dem Oxyde in sehr vielen Verhältnissen³³⁾ zusammengeschmolzen werden könne. Ferner gab er an, Antimonoxyd (Oxyde au minimum) gebe mit Hydrothionsäure zwei Verbindungen, Kermes und Goldschwefel; der eigentliche Unterschied zwischen beiden sei aber nicht genau bekannt.

Nachdem durch *Berthollet's* Untersuchungen der Schwefelwasserstoff als eine Säure erkannt war, und ebenfalls *Berthollet* gezeigt hatte, dass derselbe sich direct mit Metalloxyden verbinden könne, oder dass dabei Wasser ausgeschieden werde, welches Letztere namentlich durch *Gay Lussac* bestätigt wurde³⁴⁾, und nachdem *Buchholz* beobachtet hatte, dass der Goldschwefel und Kermes beim Erhitzen Wasser verlieren, während im Rückstande graues Schwefelantimon bleibt, nahm *Buchholz*³⁵⁾ an: der Goldschwefel sei hydrothionsaures Antimonoxydul, welches beim Erhitzen in Wasser und Schwefelantimon zersetzt werde. Diese Ansicht schien dadurch bestätigt, dass durch Hydrothionsäure aus Brechweinsteinlösung ein dem Goldschwefel ähnlich gefärbter Niederschlag gefällt wurde. *Doebereiner*³⁶⁾ stellte mehrere Versuche mit dem Gold-

schwefel und Kermes an, liess es aber unentschieden, ob in denselben das Wasser als solches praeexistire, oder ob es beim Erhitzen derselben gebildet werde. Dieser letzteren Ansicht stimmt *Buchner*³⁷⁾ bei; nach ihm ist der Goldschwefel ein Doppeltschwefelspiessglanzhydrat und besteht³⁸⁾ aus zwei Atomen Schwefel = 32 Th., einem Atome Antimon = 48 Th., und einem Atome Wasser = 9 Th. *Buchner* führt für diese Ansicht an: 1) die Metalle werden durch Hydrothionsäure in der Regel als Schwefelmetalle gefällt, 2) werden alle hydrothionsauren Metalloxyde an der Luft leicht oxydirt, während es beim Kermes und Goldschwefel nicht geschieht. Mit dieser Ansicht von *Buchner* stimmt eine Analyse von *Geiger* sehr gut überein. Derselbe fand in 356 Th. Goldschwefel = 122,3 S., 195,5 Sb., 38,2 HO.

Nach *Vogel*³⁹⁾ beruht die Annahme, der Goldschwefel und Kermes seien Schwefelantimonhydrate, auf fehlerhaften Versuchen; nach seinen Untersuchungen giebt Goldschwefel beim Erhitzen: Wasser, Hydrothionsäure, Schwefel und graues Schwefelantimon. *Thenard*⁴⁰⁾ ist der Ansicht, der Goldschwefel bestehe in 100 Th. aus 41,73 S., 17,87 HS., und 68,3 orangefarbenem Antimonoxyde⁴¹⁾. Im Kermes ist nach *Thenard* weniger Schwefel, mehr Hydrothionsäure und ein niedrigeres Oxyd des Antimons enthalten.

*Thomson's*⁴²⁾ Ansicht, der Goldschwefel sei eine Verbindung von Hydrothionschwefel (HS^5) mit Antimonoxyd, wurde durch *Schrader's*⁴³⁾ Untersuchungen widerlegt. Nach Letzterem besteht er aus Antimonoxyd und Schwefel, (in dem Zustande wie er im gefällten Schwefel enthalten ist) und unterscheidet sich von Kermes durch einen grösseren Schwefelgehalt.

31) *Fourcroy*: System der chemischen Naturkenntnisse, bearbeitet von *Wolff*. II. 174.

32) Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par *J. C. Delametterie*. tom. LV. pag. 325.

33) Von diesem Verhältnisse leitete *Proust* die Farbe des Antimonglases ab, s. *Rose's* Angaben, *Poggendorff's* Annalen der Phys. u. Chem. 89. 316.

34) Vergl. *Kirwans* Untersuchungen über das Verhalten der Hydrothionsäure zu Metalloxyden. *Orell*: chemische Annalen. 1787. II. 98.

35) *Buchholz*: Theorie und Praxis der pharmac. chemischen Arbeiten. 2te Aufl. II. 248.

36) *Doebereiner*: Beiträge zur chem. Proportionallehre. 1816.

37) *Buchner*: Repertorium für Pharmacie. XIII. 161.

38) Nach *Buchner* ist der Kermes = SbS . HO. und das graue Schwefelantimon = SbS .

39) Jahrbuch der Phys. u. Chem. von *Schweigger* u. *Meinecke*. III. 306.

40) Annales de Chimie par MM. *Morveau*, *Lavoisier* etc. XXXII. 257.

41) *Thenard* nahm in Folge seiner Untersuchungen an: es existirten 6 Oxydationsstufen des Antimons, das dritte Oxyd desselben, das orangefarbene, enthalte 18 % Sauerstoff. Vergl. die Untersuchungen von *Proust* (a. c. o.) u. *Berzelius* (Journ. für Chem. und Phys. von *Schweigger*. VI. 114. und XXII. 69).

42) Journal für Chem. und Phys. von *Schweigger*. XVII. 396.

43) Journal für Chem. und Phys. v. *Gehlen*. III. 159.

Kastner ⁴⁴⁾ giebt an, er habe sich überzeugt (wie?), der Goldschwefel und Kermes seien eigenthümliche Stibiumsäuren. Ersterer sei Wasserstoff, letzterer Wasser durch Schwefelstibium gesäuert.

Nachdem es durch die Arbeiten von **Proust** und **Berselius** erwiesen war, dass der Schwefel sich mit den Metallen in constanten Verhältnissen, die meist den Oxydationsstufen proportional sind, verbinde; wurde durch **H. Rose's** ⁴⁵⁾ Untersuchung über die Schwefelungsstufen des Antimons der Goldschwefel als die der Antimonsäure entsprechende Schwefelverbindung fünffach Schwefelantimon erkannt. Eine besondere Stütze erhielt diese Ansicht durch **Berselius** Arbeit über die Sulfosalze. Dennoch sind, und zwar in neuester Zeit, Zweifel über die Existenz eines fünffach Schwefelantimons ausgesprochen, und derselbe ist als ein blosses Gemenge von Schwefel mit dreifach Schwefelantimon angesehen worden. Diese Ansicht mag dadurch veranlasst sein, dass noch sehr häufig das nach der Methode von **Abesser** (S. 8) bereitete Präparat angewandt wird: dasselbe ist wie oben angegeben ein Gemenge von drei- und fünffach Schwefelantimon ⁴⁶⁾ mit Schwefel. Ferner hat man, als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht, das Verhalten des Goldschwefels gegen Terpentinoel etc. angeführt. Aus den im Nachstehenden angeführten Versuchen ist jedoch zu ersehen, dass der Goldschwefel leicht zersetzt wird, keinesweges aber, dass er zwei Aeq. beigemengten Schwefel enthält.

Verhalten des fünffach Schwefelantimons gegen Lösungsmittel des Schwefels.

W. Clare ⁴⁷⁾ fand in dem officinellen Goldschwefel (bei 110° getrocknet) 43,92 % Schwefel, von dem beim Kochen mit Steinoel ein grosser Theil gelöst wurde, so dass der rückständige Goldschwefel nur 33,33 % Schwefel

44) **Buckner**: Repertorium für Pharmacie. IX. 339.

45) **Buchner**: Repertorium für Pharmacie. XXX. 208.

46) Dreifach Schwefelantimon wird neben fünffach Schwefelantimon und Schwefel am leichtesten nachgewiesen, wenn man das Gemenge unter gelindem Erwärmen in Kalilösung löst und kohlensaures Kali hinzusetzt; nur dreifach Schwefelantimon wird hierbei gefällt.

47) **W. Clare**: Experimenta de excretionibus Acidis sulphurici per urinam. Dissert. Dorpat 1854.

enthielt. Nach **Vogel** ⁴⁸⁾ wird Terpentinoel durch Kochen mit Kermes gelb gefärbt und enthält eine geringe Menge Schwefel. Goldschwefel mit Terpentinoel gekocht, liefert eine braune Flüssigkeit, aus der beim Erkalten Schwefel auskrystallisirt. Ist ein grosser Ueberschuss von Terpentinoel angewandt, so wird der Goldschwefel in ein weisses Pulver umgewandelt.

Nach einem von mir angestellten Versuche gab bei 150° getrockneter Goldschwefel nach 36 Stunden langem Digeriren bei 25° mit Schwefelkohlenstoff 3,24 % Schwefel ab; der Rückstand enthielt eine entsprechende Menge dreifach Schwefelantimon. Beim Erhitzen des Goldschwefels mit Schwefelkohlenstoff wurde eine grössere Menge desselben zersetzt. Aehnlich war das Verhalten gegen Terpentinoel und Steinoel.

Verhalten des fünffach Schwefelantimons an der atmosphärischen Luft.

Da das fünffach Schwefelantimon an der Luft im Aeussern keine wesentliche Veränderung erleidet, ist die hierbei stattfindende Zersetzung desselben nur von Wenigen beachtet. Nach **Otto** ⁴⁹⁾ wird hierbei ein geringer Theil desselben unter Bildung von Antimonoxyd zersetzt. Wenn das gebildete Oxyd durch Weinsäurelösung entfernt sei, so finde ein ferneres Oxydiren nicht mehr, oder nur im geringem Maasse statt. **Mayer** ⁵⁰⁾ giebt an, es werde neben dem Antimon auch der Schwefel oxydirt; Letzterer bilde hauptsächlich Schwefelsäure, zum Theil auch schweflige und unterschweflige Säure.

Bei einem von mir angestellten Versuche wurden 11,5 Grammen lufttrockenes fünffach Schwefelantimon auf einer c. 150 Quadrat Centimeter grossen Fläche, unter öfterem Umrühren während 50 Tage dem Einfluss der atmosphärischen Luft und des Sonnenlichtes (dieses c. 3 Stunden täglich) ausgesetzt. Dem Aussehen nach schien das Schwefelantimon wenig verändert; auf feuchtes Lackmuspapier reagirte es sauer; Wasser zog aus demselben 0,0729 Grm. Schwefel in den verschiedenen Oxydationsstufen, (nament-

48) **Journal für Chem. und Phys. von Schweigger**. XXXII. 291.

49) **Annalen der Pharm. von Liebig, Geiger etc.** XXVI. 88.

50) **Pharmaceutisches Centralblatt**. 1854. 90.

Bei der Darstellung des Natrium sulfantimoniats auf pyrochemischem Wege erhält man, da die einen Verlust bewirkenden Sauerstoffverbindungen reducirt werden, bei der nöthigen Vorsicht eine grössere Ausbeute. Doch ist hiebei zu beachten, dass das Natronsalz erst in sehr hoher Temperatur reducirt wird; und falls kein freier Schwefel vorhanden ist, mit dem Schwefelantimon Natriumsulfantimonit bildet, welches in Antimon und Sulfantimoniat zersetzt wird, oder welches, falls schwefelsaures Natron vorhanden ist, diesem den reducirten Schwefel entzieht, und so das Entstehen von Aetznatron veranlasst. Ferner, dass wenn der Schwefel vor dem Schmelzen hinzugesetzt wird, derselbe verdampft, bevor das Natronsalz reducirt ist, also in jedem Falle ein Mangel an Schwefel eintritt; daher das von *Duflos* (S. 15 Tab. b.) angegebene Verfahren.

Wegen dieser Uebelstände wird gegenwärtig blos das hydrochemische Verfahren ⁵²⁾ angewandt. Hier ist das Digeriren des Gemenges bei gewöhnlicher Temperatur zu empfehlen, in sofern als hierbei die schädliche Einwirkung der Luft bedeutend geringer ist; nur wäre die von *Liebig* angegebene Zeit von 24 Stunden auf 8 Tage zu verlängern, da hierdurch die Quantität des gelösten Schwefelantimons vergrössert wird, und weil binnen 24 Stunden die in der Flüssigkeit suspendirten Theile sich nicht vollständig absetzen können. Die Mängel dieses Verfahrens sind, wie die der Methode auf nassem Wege überhaupt, durch die Schwerlöslichkeit des Schwefelantimons bedingt ⁵³⁾.

In Hinsicht des relativen Verhältnisses der Materialien weichen die Vorschriften bedeutend von einander ab. Es ist dies hauptsächlich dadurch veranlasst, dass die berechneten Proportionen den Anforderungen bei direct angestellten Versuchen nicht entsprechen konnten, und beim empirischen Finden derselben, der Uebelstand eintritt, dass, wie es bereits angegeben ist, stets ein Theil des Schwefelantimons ungelöst bleibt und ein nicht sehr bedeutender Ueber-

52) Das Nähere bei demselben s. *Mitscherlich's* Lehrbuch d. Chem. II. 797; *Mohr's* Commentar zur Pharm. Bor; *Duflos* Theorie u. Praxis der pharm. Experimentalchemie; *Frederking Brandes*: Archiv. XXVIII. 64.

53) Will man die hierdurch entstehenden Nachtheile vermeiden, so hat man statt des kohlensauren Natrons und Kalkhydrats, Natronhydrat anzuwenden, den ungelösten Rückstand (SbS^3 und NaOSbO^3) mit Kohle zu reduciren und zur ferneren Darstellung des Schlipfeschen Salzes oder des Antimons zu benutzen.

schuss der übrigen Materialien nur durch eine Analyse nachgewiesen werden kann.

Wenn es nun nicht möglich ist ein Verhältniss anzugeben, welches allen Anforderungen entspricht; so ist in einer practisch brauchbaren Vorschrift besonders ein Ueberschuss derjenigen Materialien zu vermeiden, die ein Zersetzen der beabsichtigten Verbindung veranlassen könnten, und daher von Wichtigkeit, das Verhalten dieser zu den Ersteren zu kennen.

Einige dieses Verhalten erläuternde Versuche sind im Folgenden zusammengestellt.

1. Das Verhalten von Natriumsulfantimoniat zu Schwefel.

Nach den Versuchen von *Duflos* ⁵⁴⁾: 1 Aeq. = 179 Th. ⁵⁵⁾ Schlipfesches Salz in der dreifachen Menge Wasser gelöst, mit 1 Aeq. Schwefel gekocht, löst diesen zum grossen Theile, die filtrirte Flüssigkeit setzt den aufgenommenen Schwefel beim Erkalten ab und enthält die unverminderte Menge von Sulfosalz.

Diesem entgegen geben *Mohr* ⁵⁶⁾ und *Gmelin* ⁵⁷⁾ an, die Lösung von Schlipfeschem Salze werde durch mehrstündiges Kochen mit Schwefel vollständig zersetzt, unter Fällung eines kermesfarbenen Pulvers.

Ein von mir angestellter Versuch ergab Folgendes: Eine Lösung von einem Aeq. Natriumsulfantimoniat in der 15fachen Menge Wasser gelöst, mit 15 Aeq. Schwefel 2 Stunden bei c. 90° digerirt, setzte während des Digerirens ein braunrothes Pulver, und beim Erkalten etwas Schwefel, ab, und enthielt neben unzersetztem Sulfosalze, fünffach Schwefelnatrium. In einer zweiten Lösung von derselben Concentration etc. war, nachdem dieselbe 10 Tage bei 40° digerirte, die Zersetzung noch nicht vollständig erfolgt. Da dieses dem von *Duflos* angegebenen Verhalten widerspricht, und mit dem was *Gmelin* und *Mohr* angeben nicht vollkommen übereinstimmt, wiederholte ich den Versuch in den von *Duflos* angegebenen Verhältnissen: die Flüssigkeit löste

54) *Brandes* Archiv. XXXI. 94. Ausser den hier angeführten Versuchen s. *Duflos* Angaben über das Verhalten von Natriumsulfantimoniat zu Antimon und Antimonoxyd.

55) s. Seite 21. *Duflos* Formel für das Schlipfesche Salz.

56) *Mohr's* Commentar zur Pharm. Bor. 2. Aufl. 322.

57) *Gmelin's* Handbuch der Chemie. Seite 804.

beim Erhitzen einen Theil des Schwefels auf und setzte einen geringen Theil desselben beim Erkalten ab. Dieser Antheil Schwefel war völlig frei von Antimon, nicht aber der von der heissen Flüssigkeit abfiltrirte Schwefel; demselben war eine, dem nach dem Erkalten in der Flüssigkeit ⁵⁸⁾ gelöst bleibenden Schwefel äquivalente Menge Schwefelantimon beigemischt.

Gegen die Zersetzung des Natriumsulfantimoniats durch Schwefel spricht ein von *Liebig* angegebenes Verfahren ⁵⁹⁾, zur Darstellung desselben; daher hier einige Versuche über dieses Verfahren angeführt sind: 4 Aeq. Natronschwefelleber ⁶⁰⁾ in der 5fachen Menge Wasser gelöst mit 4 Aeq. grauem Schwefelantimon 2 Stunden bei c. 90° digerirt, löste einen Theil des Schwefelantimons unter Abscheidung von Schwefel; die Flüssigkeit enthielt Schlipptesches Salz neben 5fach Schwefelnatrium etc.

Ein gleiches Gemenge 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur digerirt gab dieselben Resultate, nur war die Quantität des gelösten Schwefelantimons grösser als im vorhergehenden Falle. Ein vollständiges Zersetzen des 5fach Schwefelnatriums erfolgte selbst dann nicht, als zu den Versuchen amorphes dreifach Schwefelantimon angewandt wurde und die Lösung 10 Tage digerirte.

Aus dem Gesagten ist es evident, dass in der Siedehitze hauptsächlich der Schwefel mit dem Natrium in Verbindung tritt, während bei niedriger Temperatur das Schwefelantimon aufgenommen wird; ferner, dass die Quantität des gelösten Schwefels oder Schwefelantimons zugleich von dem relativen Verhältnisse, in dem sie zugegen sind, abhängig ist.

2. Das Verhalten zu grauem Schwefelantimon.

Nach *Duflos* (a. c. o.): 4 Aeq. Schlipptesches Salz in der dreifachen Menge Wasser gelöst mit Schwefelantimon gekocht, löst dieses zum Theil, die heisse Lösung in kaltes

58) Die Flüssigkeit enthielt wie im vorhergehenden Versuche neben Sulfosalz, fünfmal Schwefelnatrium.

59) *Liebig's* Handwörterbuch der Chemie. I. 433. Natronschwefelleber werde durch Kochen mit Schwefel und Schwefelantimon gesättigt etc.

60) Dieselbe bestand aus fünfmal Schwefelnatrium, schwefelsaurem Natron und Spuren von kohlensaurem und unterschwefligsaurem Natron. Da in derselben schon ein Ueberschuss von Schwefel vorhanden war, wurde bei den Versuchen ferner kein Schwefel hinzugesetzt.

Wasser filtrirt, giebt einen kermesfarbenen Niederschlag (SbS^3), während die Flüssigkeit die unveränderte Menge Sulfosalz enthält.

Uebereinstimmende Resultate erhielt ich beim Wiederholen des Versuches mit einer verdünnten ($= 1 : 30$) Lösung, nur war die Quantität des gelösten Schwefelantimons unbedeutend.

3. Das Verhalten zu kohlensaurem Natron.

4 Aeq. Schlipptesches Salz in der 30fachen Menge Wasser gelöst, mit 5 Aeq. kohlensaurem Natron 12 Stunden bei c. 90° digerirt, setzte eine Spur von antimonisaurem Natron ab.

4. Das Verhalten zu Kalkhydrat.

Der Versuch mit dem Vorhergehenden in gleicher Weise ausgeführt, gab dieselben Resultate, nur war die Quantität des gebildeten antimonisauren Kalkes unbedeutend grösser, in beiden Fällen aber sehr gering.

Aus diesen Versuchen schliesse ich:

1) Ein jeder Ueberschuss von Schwefel ⁶¹⁾ ist zu vermeiden, da derselbe wenn nicht freies Natron zugegen ist, einen Theil des Schlippteschen Salzes zersetzen würde. Besonders ist dieses zu berücksichtigen, weil der Schwefel in der alkalischen Flüssigkeit leichter löslich ist, als Schwefelantimon.

2) Der Ueberschuss von Schwefelantimon müsste sehr bedeutend sein, wenn er einen Verlust veranlassen sollte.

3) Kohlensaures Natron oder Kalkhydrat im Ueberschuss, vermindern die Quantität des Sulfosalzes nicht; besonders da sie die Zersetzung desselben an der Luft zum Theil verhindern.

Diesem ganz entgegengesetzt sagt *Jensen*: „In dem „überschüssigen Natron liegt eine Hauptquelle des Verlustes „an Salz. Eine zweite Quelle desselben (des Verlustes) liegt „in dem Ueberschuss an Schwefelantimon. Ein Ueberschuss „an Schwefel thut weder dem Salze noch der Ausbeute „Eintrag.“

61) *Mitscherlich's* Angabe (Lehrb. d. Chem. 4te Aufl. II 797). Ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron und Schwefel sei nicht nachtheilig, kann als diesem widersprechend nicht angesehen werden, da *M.* einen Ueberschuss von 18 Aeq. Kalkhydrat anwendet (s. S. 15. Tab. d.)

Nach *Jemsen* ⁶²⁾ entsteht, wenn das Verhältniss von Natrium zum Schwefel so gross ist, dass neben dem gebildeten 5fach Schwefelnatrium noch freies Natron in der Flüssigkeit vorhanden ist, Antimonoxydnatron, welches weder durch einen Zusatz von fünffach Schwefelnatrium, noch von Schwefel zersetzt werde, sondern mit dem Sulfosalz innig krystallisire. *Jemsen* verwechselt hier, wie überhaupt in seiner Abhandlung, antimonsaures Natron mit Antimonoxydnatron. Dieses würde sowohl durch hinzugesetzten Schwefel als fünffach Schwefelnatrium zersetzt werden; aber es wird unter den hier stattfindenden Verhältnissen nicht gebildet, sondern es entsteht eine dem gebildeten Sulfosalze proportionale Quantität antimonsaures Natron ⁶³⁾. Da die Quantität von Antimonsäure durch freies Natron nicht vergrössert wird, so wäre auf die von *Jemsen* angegebene Weise kein Verlust durch den Ueberschuss von Natron entstanden.

Bei überschüssigem Schwefelantimon soll nach *Jemsen* (s. a. c. o. Seite 345) dieses, wenn nicht freies Natron in der Flüssigkeit vorhanden ist, dem Schlipfeschen Salze Natrium entziehen und beim Erkalten in einer unlöslichen Verbindung niederfallen. Nach einer zweiten Angabe von *Jemsen* (a. c. o. Seite 337) fällt aus der heissen Flüssigkeit bei Gegenwart von zwei Aeq. Schwefel für je drei Aeq. Natrium alles überschüssige Schwefelantimon nieder, während die ganze Quantität des vorhandenen Natriums und Schwefels in dem gebildeten Schlipfeschen Salze enthalten ist. Aus den Untersuchungen über den Kermes ist es bekannt, dass in dem beim Erkalten entstehenden Niederschlage Natrium vorhanden ist, nur bei einem sehr grossen Ueberschusse an Schwefelantimon könnte die Menge dieses Niederschlages bedeutend sein.

Falls Schwefel im Ueberschuss ist, soll derselbe (nach *Jemsen*) beim Zusetzen von Schwefelantimon aus der Flüssigkeit gefällt werden. In wiefern dieses geschieht, ist oben erwähnt.

62) Journal für praktische Chemie von *O. L. Erdmann*. XXXIII. 336. (*Jemsen's* Beiträge zur Kenntniss der Schwefelalkalien in Beziehung auf ihre Anwendung zur Bereitung des *Schlipfeschen* Salzes.)

63) Oder antimonsaurer Kalk.

Chemische Constitution des Natriumsulfantimoniat.

Das Natriumsulfantimoniat wurde zuerst von seinem Entdecker *Schlippe* ⁶⁴⁾ analysirt; er fand es zusammengesetzt in 500 Th. aus 95,8 Natrium, 254,0 Spiessglanzschwefel ⁶⁵⁾, 49,227 Schwefel und 100,0 Wasser. *Buchner* ⁶⁶⁾ berechnete aus dieser Analyse die Formel $\text{Na}^{67)} + \text{SbS}^2 + \text{HS} + 4 \text{HO}$. ⁶⁷⁾

Raab ⁶⁸⁾ unternahm keine Analyse der Verbindung, gab aber an, sie bestehe aus Schwefelnatrium und Antimonoxydnatron, welches Letztere beim Zersetzen der Verbindung mit einer Säure durch die frei werdende Hydrothionsäure in Schwefelantimon und Wasser zersetzt werde. Nach *Elser* ⁶⁹⁾ besteht es aus $\text{NaS}^2 + \text{SbS}^2 + 4 \text{HO}$.

Folgende Tabelle giebt einige Analysen der Verbindung.

	<i>Schlippe</i>	<i>Duflos</i>	<i>Liebig</i>		<i>Rammelsberg</i>			Berechnetes Verhältn.
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
SbS ²	50,80	56,75	58,11	41,72	41,578	43,002	41,968	42,827
NaS	23,25	21,76	11,03	24,17	24,795	23,936	23,283	23,975
HO	20,00	20,50	30,26	34,03	33,627	33,062	34,748	33,196

a) Nach der Analyse von *Schlippe* berechnetes Verhältniss. Das NaS aus dem PbS berechnet, ist = 23,25, aus dem NaO , SO^2 = 22,64.

b) Das mittlere Verhältniss von mehreren Analysen nach *Duflos*, aus denen er die Formel $\text{NaS} + \text{SbS}^2 + 4 \text{HO}$ berechnete. *Kastner's* Archiv. XIX. 59.

c) Eine in *Liebig's* Handwörterbuch der Chemie S. 433 angegebene Analyse, entsprechend der Formel $\text{NaS} + \text{SbS}^2 + 12 \text{HO}$.

d) Eine im Bulletin de la soc. imper. de Moscou. VIII. 423 angegebene Analyse, aus der *Schlippe* die Formel $3 \text{NaS} + \text{SbS}^2 + 20 \text{HO}$ berechnete.

64) Journal für Phys. u. Chem. von *Schweigger*. XXXIII. 320.

65) Bestehend aus 60,4 % Spiessglanzoxyd, 35,1 % Schwefel, 4,5 % Wasser.

66) *Buchner's* Repertorium für Pharm. XIII. 260.

67) $\text{Na} = 1$ Atom Natron (nach *Buchner*).

68) *Buchner's* Repertorium für Pharm. XXXII. 15.

69) *Kastner*: Archiv für die gesammte Naturlehre. XIX. 336.

e) und f) Analysen von *Rammelsberg*, aus denen er die gegenwärtig allgemein angenommene Formel $3 \text{ Na S} + \text{SbS}^3 + 18 \text{ HO}$ bestimmte. *Poggendorff*: Annalen der Phys. und Chem. LII. 214.

g) Verhältnisse einer von mir ausgeführten Analyse: Der Wassergehalt derselben ist zu gross, da die Krystalle nur mechanisch getrocknet waren.

h) Berechnetes Verhältniss.

Zusammensetzung der Mutterlauge.

Die nach dem Ausrystallisiren des Schlippe'schen Salzes erhaltene Mutterlauge muss, weil die Vorschriften zur Bereitung desselben so verschieden sind, eine hiervon abhängig veränderliche Zusammensetzung haben. Da sie nicht ferner benutzt wird, hat man ihr wenig Aufmerksamkeit geschenkt; es existiren daher nur wenige Angaben über ihre Zusammensetzung.

Schlippe giebt an: durch Säuren werde aus der nicht mehr krystallisirbaren Flüssigkeit (nach S. 15 Tab. a erhalten) Schwefel gefällt. Sie enthielt demnach ein mehrfach Schwefelnatrium. Es ist bereits oben angegeben, dass beim Smelzen des Gemenges Aetznatron gebildet werden könne. Ausserdem kann noch das unveränderte Natronsalz in derselben enthalten sein.

Beim Kochen des Gemenges von Natron, Schwefel, Schwefelantimon etc. müssen durch den Sauerstoff des Natrons, Sauerstoffverbindungen entstehen, die je nach ihrer Löslichkeit in der Flüssigkeit oder im ungelösten Rückstande vorhanden sind. Da bei der Einwirkung von Schwefel auf Alkalien unterschwefligsaure Salze neben Schwefelalkalien entstehen, so war es am einfachsten, auch hier deren Bildung anzunehmen. Es würde dann das Schwefelnatrium mit Schwefel und Schwefelantimon sich zu Natriumsulfantimoniat verbinden, das beim Eindampfen der Flüssigkeit auskrystallisirt, während das unterschwefligsaure Natron in der Lösung bleibt. Diese Ansicht schien dadurch bestätigt zu sein, dass die Flüssigkeit gewöhnlich unterschwefligsaures Natron enthält. Nach *Mohr* besteht die Mutterlauge aus unterschwefligsauren Natron und einem mehrfach Schwefelnatrium.

Zur Untersuchung ⁷⁰⁾ benutzte ich eine Mutterlauge, die bei der Darstellung des Natriumsulfantimoniat nach der Vorschrift von *Frederking* (S. 15 Tab. e) aus 3157,05 Grammen kohlens. Natron etc. erhalten war; die Flüssigkeit war so weit eingedampft, als aus derselben deutlich ausgebildete Krystalle gewonnen werden konnten. Beim ferneren Eindampfen lieferte sie eine krystallinische Masse, die mit Säuren einen Niederschlag von Schwefel und fünffach Schwefelantimon gab. Auf den Zusatz von Alkohol krystallisirte aus derselben Natriumsulfantimoniat, unterschwefligsaures Natron und die diesen entsprechenden Calciumverbindungen. In der durch Alkohol nicht mehr fällbaren Flüssigkeit waren neben geringen Mengen der genannten Verbindungen, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium und Spuren von Sulfantimonit enthalten. Das relative Verhältniss dieser Verbindungen ist folgendes:

In 100 Th. der Mutterlauge (die Gesamtmenge derselben war = 1520 Grammen.)

$$\begin{array}{rcl}
 2,333 \text{ Ca } ^{71)} & + & 3,732 \text{ S. etc.} = 15,164 \text{ CaO, S}^2\text{O}^2, 6\text{HO} \\
 & \left\{ \begin{array}{l} 1,994 \text{ Na.} + 2,775 \text{ S. } \\ 0,782 \text{ } \text{ } + 1,450 \text{ S. } \\ 1,724 \text{ } \text{ } + 3,003 \text{ S. } \end{array} \right. & = 10,753 \text{ NaO, S}^2\text{O}^2, 5\text{HO} \\
 4,504 \text{ Na} & & = 5,530.3 \text{ NaS, SbS}^5, 18\text{HO} \\
 & & = 4,727 \text{ NaS}^2 + \text{NaS}^3 \\
 1,462 \text{ Sb } ^{72)} & & 36,174. \\
 10,960 \text{ S hievon } 6,507 \text{ S. als } 9,760 \text{ S}^2\text{O}^2 \\
 4,884 \text{ O (der S}^2\text{O}^2 \text{ proportional berechnet)} \\
 \hline
 22,137 \\
 77,863 \text{ HO}
 \end{array}$$

Das relative Verhältniss der in der Mutterlauge enthaltenen Verbindungen, entspricht nicht dem Berechneten, namentlich ist die Quantität der gefundenen unterschwefligigen Säure viel zu gering ⁷³⁾; 3157,05 Grm. kohlensaures Natron liefern durch die Einwirkung von Schwefel 3532,36 Grm.

70) Bei derselben sind diejenigen Stoffe, die als Verunreinigung in den Materialien enthalten waren nicht berücksichtigt, da dieselben einer speciellen Untersuchung bedürfen.

71) Wie oben angegeben vertritt das Calcium einen Theil des Natriums in den übrigen Verbindungen; es ist hier die ganze Menge desselben als mit S^2O^2 verbunden berechnet.

72) Da nur Spuren von dreifach Schwefelantimon vorhanden waren ist dasselbe in der Tabelle nicht angeführt.

73) Wenn nach der gewöhnlichen Angabe angenommen wird, es bilde der Sauerstoff des Natrons mit dem Schwefel unterschweflige Säure etc.

unterschweflige Säure, während in der Flüssigkeit nur 148,35 Grm. enthalten waren. Die durch die verschiedenen Operationen veranlassten Verluste, sind zu gering, um diese Differenz auszugleichen; besonders da durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft ein Theil des Sulfosalzes in unterschweiflige Säure etc. zersetzt wird.

Ich untersuchte daher den beim Kochen von (SbS^3 , S, NaO, CaO, CO^2 , HO) erhaltenen ungelösten Rückstand und fand in demselben neben kohlensaurem Kalke und den unveränderten Materialien eine sehr bedeutende Quantität antimonsauren Kalk, und eine geringere antimonsaures Natron. Bei einem im Kleinen angestellten Versuche, lieferten 9 Aeq. Natronhydrat, 2 Aeq. gefälltes dreifach Schwefelantimon, 16 Aeq. Schwefel mit der nöthigen Menge Wasser digerirt, eine Lösung, die Schlip pesches Salz, Schwefelnatrium und unterschweifligsaures Natron enthielt, während antimonsaures Natron ungelöst war. Bei 18 Aeq. NaO, 8 Aeq. SbS^3 und 16 Aeq. S. wurden nur Schlip pesches Salz und antimonsaures Natron gebildet; namentlich war in der Flüssigkeit kein unterschweifligsaures Natron vorhanden.

Es ist demnach entschieden, dass bei der Bildung von Natriumsulfantimoniat unter den hier angegebenen Verhältnissen der Sauerstoff des Natrons sich nicht mit dem Schwefel, sondern mit einem Theil des Antimons zu Antimonsäure verbindet.

Dieses ist auch früher beobachtet worden. *Mohr* giebt an: wenn das Schwefelantimon zugleich mit dem Schwefel in die alkalische Flüssigkeit gebracht werde, so entstehe antimonsaures oder Antimonoxydnatron. Nach *Mitscherlich* ⁷⁴⁾ findet die Bildung des Sulfosalzes nach folgendem Schema statt: $8\text{SbS}^3 + 18\text{NaO} \cdot \text{CO}^2 + 36\text{CaO} + 16\text{S} = 3(3\text{NaS}, \text{SbS}^5) + 3(\text{NaO}, \text{SbO}^5) + 18\text{CaO}, \text{HO} + 18\text{CaO}, \text{CO}^2$. Diese Angabe von *Mitscherlich* scheint wenig beachtet, vielleicht weil *Mitscherlich* der unterschweifligen Säure, deren Bildung unter den gewöhnlichen Verhältnissen stets beobachtet ist, gar nicht erwähnt.

Da das Schwefelantimon von der alkalischen Flüssigkeit nur langsam gelöst wird, und unterdessen der Schwefel

mit dem Natron unterschweiflige Säure erzeugt, so muss, wenn die oben angeführte Gleichung das Endresultat der Zersetzung angiebt, das gebildete unterschweifligsaure Natron wieder zersetzt werden. Um dieses darzuthun digerirte ich bei c. 25° eine Lösung von 4 Aeq. unterschweifligsaurem Natron mit 2 Aeq. gefällttem dreifach Schwefelantimon. Nach Verlauf von 24 Stunden war keine Spur von Schlip peschem Salze gebildet. Eben so wenig erfolgte dieses, als das Gemenge bei 100° digerirte. Da dieses den oben erhaltenen Resultaten widerspricht, stellte ich den Versuch mit einigen Abänderungen an, und fand, dass zu dieser Zersetzung die Gegenwart von freien Alkalien ⁷⁶⁾ nothwendig sei; sie findet dann nach folgender Gleichung statt. $\text{NaO} \cdot \text{S}^2\text{O}^2 + 3\text{NaO} + 2\text{SbS}^3 = 3\text{NaS} \cdot \text{SbS}^5 + \text{NaO} \cdot \text{SbO}^5$.

Da bei der Einwirkung von Alkalien auf dreifach Schwefelantimon, Antimonoxyd etc. gebildet wird, ist hier noch folgender Versuch anzuführen. 4 Aeq. Antimonoxyd mit 6 Aeq. Natron, 8 Aeq. Schwefel und Wasser digerirt geben 1 Aeq. Schlip pesches Salz und 3 Aeq. antimonsaures Natron.

Zersetzungen des Natriumsulfantimoniats.

A. Durch Säuren.

Der Hergang dieser Zersetzung ist als bekannt vorauszusetzen, namentlich wenn dieselbe vollständig erfolgt. Ist aber die Zersetzung nur eine partielle, so könnte man veranlassen sein anzunehmen, dass sie in einer anderen Weise stattfindet, da alsdann das zuerst niederfallende Schwefelantimon kermesfarben erscheint, während das zuletzt erhaltene die dem Goldschwefel eigenthümliche Farbe besitzt. Es ist dies eine seit Jahrhunderten bekannte, bis jetzt nicht genügend erklärte Erscheinung. Bevor das krytallisirte Schlip pesche Salz zur Darstellung von Goldschwefel angewandt wurde, benutzte man hiezu Flüssigkeiten, die einfach Schwefelalkalien mit drei und fünffach Schwefelantimon verbunden und die ihnen entsprechenden Sauerstoffverbindungen neben mehrfach Schwefelalkalien enthielten. Die verschiedene Earbe der aus diesen Flüssigkeiten, beim

74) *Mitscherlich*: Lehrbuch der Chemie II. 797.

75) Der grösste Theil der Antimonsäure verbindet sich mit dem Calciumoxyde.

76) Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron entsteht erst nach längerem Digeriren eine sehr kleine Quantität von Sulfosalz.

fractionirten Fällen erhaltenen Niederschläge, konnte aus ihrer ungleichen Zusammensetzung erklärt werden. Diese Erklärung ist auch auf die aus dem krystallisirten Salze erhaltenen Niederschläge ausgedehnt. So giebt z. B. *Jensen* (a. c. o.) an: wenn bei der Bereitung von Schlippteschem Salze Antimonoxynatron gebildet werde, so krystallisire dieses sehr innig mit dem ersteren Salze und veranlasse beim Zersetzen die Bildung von dreifach Schwefelantimon, und daher die dunklere Farbe des Niederschlages. Dieselbe könne auch von Schwefeleisen herrühren; dieses werde durch Aetznatron (?) aus der Flüssigkeit gefällt. *Jahn*⁷⁷⁾ giebt an: wenn die Krystalle (des Schlippteschen Salzes) mit Kermes verunreinigt seien, und man zum Lösen derselben heisses Wasser anwende, so werde der Kermes mit gelöst und färbe des Präcipitat dunkel.

Erster Versuch.

Um nachzuweisen, ob in diesen Niederschlägen Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung vorkommen, theilte ich eine zur Zersetzung einer bestimmten Quantität Natriumsulfantimoniat hinreichende Menge Schwefelsäure in drei gleiche Theile, mit denen das Salz gefällt wurde. Die drei erhaltenen Niederschläge zeigten die bekannten Unterschiede in der Färbung: bei der directen Prüfung auf dreifach Schwefelantimon, Antimonoxyd, Natrium etc. erwiesen sie sich als frei von diesen. Die quantitative Analyse der bei 150° getrockneten Niederschläge⁷⁸⁾ gab, auf 400 Th. berechnet, folgende Zahlen.

	I.	II.	III.
S.	38,223	38,279	38,154
Sb.	61,728	61,459	61,584
Verlust	0,049	0,362	0,265

Diese geringen Differenzen können als Fehler, die bei der Analyse stattfanden, angesehen werden.

Zweiter Versuch.

Es wurden 2 Aeq. Schlipptesches Salz in der 35fachen Menge Wasser gelöst und mit 3 Aeq. Schwefelsäure gefällt.

77) *Brandes*: Archiv d. Pharm. 2te Reihe. XXII. 43.

78) Die weiter unten angeführten Niederschläge sind sämmtlich bei 150° C. getrocknet.

Der entstandene Niederschlag wurde nach 50 Tagen von der Flüssigkeit getrennt; er hatte eine schwarzbraune Farbe, und war ein wenig dichter als gewöhnlicher Goldschwefel. In Kalilösung gelöst wurde er durch Säuren orangefarben gefällt; von dreifach Schwefelantimon, Antimonoxyd, Natrium etc. war er frei, und enthielt in 100 Thl. 38,327 S. und 61,385 Sb.

Dritter Versuch.

Eine Lösung von Schlippteschen Salze mit Schwefelsäure vollständig gefällt, der Niederschlag mit der Flüssigkeit, wie im vorhergehenden Versuche, bei gewöhnlicher Temperatur 50 Tage digerirt, änderte seine Farbe sehr wenig: er wurde unbedeutend heller und von mattem Aussehen. Seine Zusammensetzung war gleich der des gewöhnlichen Goldschwefels.

Aus dem hier Angegebenen geht hervor, dass die dunkle Farbe dieser Niederschläge nicht von einem Gehalte an dreifach Schwefelantimon oder gar Eisen, Blei⁷⁹⁾ herrühre. Abgesehen davon, dass auf diese Verunreinigungen, die im krystallisirten Natriumsulfantimoniat, ohnehin höchst unwahrscheinlich sind, die Art des Fallens keinen Einfluss haben könnte, und für eine Zersetzung des fünffach Schwefelantimons in dreifach Schwefelantimon und ? gar keine Analogien sprechen, ist ein Gehalt an dreifach Schwefelantimon in dem Niederschläge bisher von Niemanden nachgewiesen. Ferner würde selbst die Annahme der Gegenwart desselben, die Ursache der dunkleren Farbe nicht erklären; denn wenn dreifach Schwefelantimon aus einer sauren Flüssigkeit niederfällt, so ist es orangeroth, während es aus einer alkalischen kermesfarben niederfällt. Dasselbe ist mit dem fünffach Schwefelantimon der Fall. Man kann demnach annehmen, dass sowohl das drei- als fünffach Schwefelantimon in zwei Modificationen, die sich namentlich durch eine verschiedene Farbe unterscheiden, existire.

B. Durch die atmosphärische Luft.

Die durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft aus dem Natriumsulfantimoniat hervorgehenden Zersetzungs-

79) Nach *Getger* s. *Buchner's* Repertorium für Pharm. IX. 271.

producte, sind von demselben so sehr verschieden, dass ihre Gegenwart sogleich wahrgenommen wird. Es ist daher diese Zersetzung sicher von einem Jeden, der mit dem Salze gearbeitet hat, beobachtet. Dessenungeachtet sind die Angaben über dieselbe sehr mangelhaft, zum grossen Theile einander widersprechend. Sie stimmen selbst darin nicht überein, durch welchen ihrer Bestandtheile die Luft diese Zersetzung ausübe.

Nach *Van Mons*⁸⁰⁾ wird durch Kohlensäure das Salz nicht verändert, wohl aber durch Sauerstoff. Nach *Mohr* erhält das Salz an der Luft rothe Flecken, die durch die Kohlensäure veranlasst werden. *Gmelin*⁸¹⁾ giebt an: leitet man Kohlensäure durch eine Lösung von Schlippe'schem Salze, so fällt der grösste Theil des fünffach Schwefelantimons nieder; der Rest desselben wird durch Kohlensäure gefällt, wenn man aus dem Filtrat die Hydrothionsäure entfernt. Nach einer Angabe von *Rammelsberg*⁸²⁾ zersetzt kohlensäure freie Luft das Schlippe'sche Salz nicht; wird es unter gewöhnlichen Verhältnissen an der Luft zersetzt, so enthält die Flüssigkeit für je 2 Aeq. Schlippe'sches Salz, 1 Aeq. kohlensaures und 5 Aeq. unterschwefligsaures Natron. Der Niederschlag ist dunkelrothbraun, wird durch das Auswaschen heller und besteht in 100 Thl. aus 1,94 Na, 66,39 Sb, 30,14 S. (1,56 Verlust) hieraus berechnet *Rammelsberg* die Formel $\text{NaS}, 2\text{SbS}^2, 4\text{SbS}^2$. *Berzelius*⁸³⁾: 2 Aeq. Sulfantimoniat geben beim Zersetzen an der Luft $= \text{NaO}, \text{CO}^2 + 5\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 2\text{SbS}^2$. Nach *Liebig*⁸⁴⁾ findet die Zersetzung der Lösung selbst nach Monaten nicht vollständig statt. Aus einer verdünnten Lösung scheidet sich saures antimonsaures Natron in weissen krystallinischen Flocken ab, aus einer concentrirten Lösung aber Spiessglanzschwefel als körniges rostbraunes Pulver, das sich beim Waschen zum Theil zersetzt, während die Flüssigkeit Schwefelnatrium, kohlensaures und unterschwefligsaures (aber kein schwefelsaures) Natron enthält.

Nachstehend sind einige Versuche über das Verhalten des Natriumsulfantimoniats gegen Kohlensäure, kohlensäurefreie und gegen unveränderte atmosphärische Luft, bei gewöhnlicher Temperatur angegeben.

1) Gegen Kohlensäure.

Eine Lösung von einem Theile des Sulfosalzes in 30 Th. Wasser wurde unter gewöhnlichem Luftdruck mit Kohlensäure gesättigt. Die Flüssigkeit färbte sich orange, wurde binnen c. 2 Minuten trübe, und setzte nach etwa 5 Minuten einen Niederschlag ab, der erst orangeroth war und allmählig eine dunklere Farbe annahm. Die Lösung wurde täglich ein Mal mit Kohlensäure gesättigt. Nach 11 Tagen war sie vollständig zersetzt. Der erhaltene Niederschlag war dunkelbraun und gab in Kalilösung gelöst mit Säuren einen orangerother Niederschlag; er bestand in 100 Th. aus 38,236 S. 61,143 Sb; war also 5fach Schwefelantimon.

2) Gegen kohlensäurefreie atmosphärische Luft.

Durch eine Lösung⁸⁵⁾ von einem Theile des Sulfosalzes in 30 Thl. Wasser wurden binnen 24 Stunden c. 36,5 Cubikdecimeter kohlensäurefreie Luft geleitet. Die Flüssigkeit färbte sich nach c. $\frac{1}{4}$ Stunde orange, später braun, nach c. 3 Stunden entstand ein rostbrauner Niederschlag, der nach einigen Tagen schwarzbraun erschien; derselbe wurde, nachdem die Luft 60 Tage durch die Flüssigkeit geleitet war, von dieser abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Salzsäure löste denselben beim Erhitzen bis auf einige weisse Flocken. In Kalilösung war er dem grössten Theile nach leicht löslich: in Ammoniak nur zum geringen Theile. Mit einer Lösung von einfach Schwefelkalium digerirt, löste er sich bis auf einen geringen Rückstand von antimonsaurem Natron, welches auch zum kleinen Theile in der Lösung neben drei und fünffach Schwefelantimon vorhanden war. Bei vollkommenem Luftabschluss gewaschen, war er frei von Antimonoxyd⁸⁶⁾. Die Analyse desselben (S. 33 Tab. c.)

80) *Buchner*: Repertorium für Pharm. XX. 169.

81) *Gmelin*: Handbuch der Chemie II. 804.

82) *Poggendorf*: Annalen der Phys. u. Chemie. LII. 193.

83) *Berzelius*: Lehrbuch der Chemie. III. 266.

84) *Archiv der Pharmacie*. VII. 13. und Handwörterbuch der Chemie. Supplementbd. I. 329.

85) Die Quantität der Lösung war gleich 120 Grm.

86) Ein mit dem eben angeführten gleiches Verhalten zu den verschiedenen Lösungsmitteln, zeigten auch die übrigen durch Sauerstoff und atm. Luft hervor-

entspricht ungefähr dem Verhältnisse $\text{Sb}^0, \text{S}^4, \text{Na}^1$. Nach der Ansicht von *Rammelsberg* wäre die Zusammensetzung desselben $= 2 \text{NaS}, \text{SbS}^5, 8 \text{SbS}^3$.

Sollte es wahrscheinlich sein, dass der Niederschlag nach dem Auswaschen Schwefelnatrium enthalte? Selbst wenn es an fünffach Schwefelantimon gebunden wäre, so müsste diese Verbindung, gleich der beim Schmelzen erhaltenen, durch Wasser zersetzt werden. Ferner wenn unter den hier stattfindenden Verhältnissen Schwefelnatrium mit fünffach Schwefelantimon eine unlösliche Verbindung eingeht, so müsste eine solche auch beim Digeriren von Schlip-peschem Salze mit fünffach Schwefelantimon entstehen. Dieses ist bisher von Niemandem beobachtet, nach mehreren von mir angestellten Versuchen findet es nicht statt. Aus diesem und besonders aus dem Verhalten des Niederschlages gegen Schwefelkaliumlösung schliesse ich: dass das Natrium nicht als Schwefelnatrium, sondern als antimon-saures Natron in dem Niederschlage enthalten sei. Dieses wäre auch mit *Liebig's* Beobachtung übereinstimmend. Gegen diese Annahme spricht die Erfahrung, dass Antimon und seine Verbindungen mit Schwefel, an der Luft höchstens zu Antimonoxyd oxydirt werden, und man heftiger Oxydationsmittel bedarf, um es in Antimonsäure überzuführen. Allein es ist auch nicht anzunehmen, dass die Antimonsäure hierbei durch directe Oxydation entstehe, sondern die primäre Wirkung des Sauerstoffs ist die, dass 12 Aeq. desselben, 2 Aeq. Schlip-pesch's Salz in 2 Aeq. fünffach Schwefelantimon, 3 Aeq. unterschwefligsaures Natron und 3 Aeq. Natronhydrat zersetzen. Nun treten diese Zersetzungsproducte unter einander und mit Sauerstoff und Schlip-pesch's Salz in Wechselwirkung. Einige der hierbei stattfindenden Zersetzungen wären durch folgende Gleichungen veranschaulicht. ($18 \text{NaO} + 8 \text{SbS}^5 = 5(3 \text{NaS}, \text{SbS}^5) + 3(\text{NaO}, \text{SbO}^5)$). [$\text{NaO} + \text{SbS}^5 + 2\text{O} = \text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + \text{SbS}^3$ ⁸⁷⁾]. ($3 \text{NaO} +$

gebrachten Niederschläge. Es ist daher bei diesen nicht wiederholt. Namentlich war in jedem derselben antimon-saures Natron durch Schwefelkaliumlösung nachzuweisen.

87) Hiernach wäre die Bildung von SbS^3 erklärt, ohne die Annahme, es entstehe zugleich ein mehrfach Schwefelnatrium, gegen welche die Darstellung des Schlip-pesch's Salzes aus fünffach Schwefelnatrium etc. spricht. Auch konnte ich ein mehrfach Schwefelnatrium zu keiner Zeit in der Flüssigkeit nachweisen. — Nach *Liebig* wird mehrfach Schwefelnatrium gebildet (a. c. o.)

$\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 2 \text{SbS}^3 = 3(\text{NaS}, \text{SbS}^5) + \text{NaO}, \text{SbO}^5$). Demnach würden bei der Zersetzung des Schlip-pesch's Salzes durch Sauerstoff Niederschläge von folgender Zusammensetzung entstehen. [$72 \text{O} + 12(3 \text{NaS}, \text{SbS}^5) = 18(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 18 \text{NaO} + 12 \text{SbS}^5 = 18(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 5(3 \text{NaS}, \text{SbS}^5) + 3(\text{NaO}, \text{SbO}^5) + 4 \text{SbS}^5$ ⁸⁸⁾] oder [$48 \text{O} + 6(3 \text{NaS}, \text{SbS}^5) = 9(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 9 \text{NaO} + 6 \text{SbS}^5 + 12 \text{O} = 15(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 3 \text{NaO} + 6 \text{SbS}^3 = 14(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 3(\text{NaS}, \text{SbS}^5) + \text{NaO}, \text{SbO}^5 + 4 \text{SbS}^3$ ⁸⁹⁾].

Nach der Ansicht, das Natrium sei als antimon-saures Natron vorhanden, wäre die Zusammensetzung des vorher-erwähnten Niederschlages $= 2 \text{NaO}, \text{SbO}^5 + 5 \text{SbS}^5 + 2 \text{SbS}^3$; die Formel des von *Rammelsberg* analysirten Niederschlages ist dann $= \text{NaO}, \text{SbO}^5 + 4 \text{SbS}^5 + \text{SbS}^3$.

Durch die von c abfiltrirte Flüssigkeit wurde wie vorher kohlen-säurefreie Luft hindurch geleitet, und der entstandene Niederschlag nach 30 Tagen abfiltrirt; seine Analyse s. S. 33 Tab. d. Die aus derselben berechnete Formel ist $= 2(\text{NaO}, \text{SbO}^5) + 3 \text{SbS}^5 + 3 \text{SbS}^3$ oder nach *Rammelsberg* $= \text{NaS}, 3 \text{SbS}^3, \text{SbS}^2$ (?).

Eine zweite Lösung (1:100) unter denselben Verhältnissen wie die vorhergehende zersetzt, lieferte einen etwas heller gefärbten Niederschlag, der nach 60 Tagen abfiltrirt wurde, seine Analyse s. S. 33 Tab. e. $= 4(\text{NaO}, \text{SbO}^5) + 11 \text{SbS}^5 + 3 \text{SbS}^3$ oder nach R. $= 4 \text{NaS}, 3 \text{SbS}^5, 15 \text{SbS}^3$.

3. Gegen atmosphärische Luft.

Die hierbei stattfindende Zersetzung ist aus der durch Sauerstoff und Kohlensäure bewirkten combinirt; daher hier nur die Angaben zur Erklärung der Tabelle.

Tab. f. Mit Wasser angefeuchtete Krystalle von Schlip-pesch's Salz 60 Tage der atmosphärischen Luft und dem Sonnenlichte (c. 3 Stunden täglich) ausgesetzt und gleich den übrigen Niederschlägen vollständig ausgewaschen $= 4(\text{NaO}, \text{SbO}^5) + 10 \text{SbS}^5 + 4 \text{SbS}^3$ oder nach R. $= 4 \text{NaS}, 2 \text{SbS}^5, 16 \text{SbS}^3$.

Tab. g. Erster Niederschlag aus einer gesättigten Lösung (diese und die folgenden unter den bei f. angegebe-

88) Die berechnete Analyse dieses Niederschlages s. S. 33. Tab. a.

89) Die berechnete Analyse dieses Niederschlages s. S. 33. Tab. b.

Aus dem im Vorhergehenden Gesagten geht im Wesentlichen Folgendes hervor.

1) Bei dem Fällen des Goldschwefels aus dem Natriumsulfantimoniat ist stets ein Ueberschuss von Säure anzuwenden.

2) Die dunklere Farbe des Goldschwefels rührt nicht immer von einem Gehalte an dreifach Schwefelantimon her.

3) Das dreifach Schwefelantimon kann dem fünffach Schwefelnatrium Schwefel entziehen.

4) Unterschwefligsaures Natron wird durch dreifach Schwefelantimon unter, Bildung von Natriumsulfantimoniat zersetzt.

5) Die Bildung des Schlipperschen Salzes ist von der des unterschwefligsauren Natrons unabhängig.

6) Das Schlippersche Salz wird an der Luft sowohl durch deren Sauerstoff als deren Kohlensäure zersetzt. Ein Theil des Antimons geht hierbei in Antimonsäure über.

THESES.

1. *Die von den Alchemisten zur Bezeichnung der Metalle gebrauchten Zeichen sind nicht von den aegyptischen Hieroglyphen abzuleiten.*
 2. *Der Goldschwefel ist eine chemische Verbindung von 1 Aeq. Antimon mit 5 Aeq. Schwefel.*
 3. *Das Wort Antimonium ist nicht von dem latinisirten anfi-moine entstanden.*
 4. *Die Toricellische Leere ist kein leerer Raum.*
 5. *Die beobachteten Siedepunkte können nicht mit den berechneten vollkommen übereinstimmen.*
 6. *Die Typen- Kern- und Substitutionstheorie sind der Radicaltheorie nicht im Wesentlichen widersprechend.*
-